

DIALOG(R) File 347:JAPIO  
(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

07671409

INK JET RECORDING MATERIAL AND ITS MANUFACTURING METHOD

PUB. NO.: 2003-165269 A]  
PUBLISHED: June 10, 2003 (20030610)  
INVENTOR(s): NAKATANI HANAE  
SUZUKI YUKIHIRO  
TOKUNAGA YUKIO  
APPLICANT(s): MITSUBISHI PAPER MILLS LTD  
APPL. NO.: 2001-367460 [JP 20011367460]  
FILED: November 30, 2001 (20011130)  
INTL CLASS: B41M-005/00; B41J-002/01

#### ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording material in which a photo-like high gloss, high ink absorbability and high moisture craze are good, and bleeding of a printed image and a craze of the image at the aging time are improved.

SOLUTION: The ink jet recording material comprises one or more ink accepting layers on a water resistant support in such a manner that at least one of the accepting layers contains inorganic fine particles, a boron-containing compound, a water-soluble metal compound, a methylolamine compound and polyvinyl alcohol.

(19)日本国特許庁（J P）(12) 公 開 特 許 公 報（A）(11)特許出願公開番号  
特開2003－165269  
（P2003－165269A）  
(43)公開日 平成15年6月10日(2003.6.10)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>識別記号F Iテ-マ-ト\*(参考)  
B 4 1 M 5/00B 4 1 M 5/00B 2 C 0 5 6  
B 4 1 J 2/01B 4 1 J 3/041 0 1 Y 2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数9 O L （全 11 頁）

(21)出願番号	特願2001－367460(P2001－367460)	(71)出願人	000005980 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
(22)出願日	平成13年11月30日(2001.11.30)	(72)発明者	中谷 華枝 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内
		(72)発明者	鈴木 幸浩 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内
		(72)発明者	徳永 幸雄 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 インクジェット用記録材料、およびその製造方法

(57)【要約】  
【課題】 フォトリクな高光沢と高いインク吸収性、および高湿ひび割れが良好で印字画像の滲みや画像の経時でのひび割れが改良されたインクジェット用記録材料を提供する。  
【解決手段】 耐水性支持体上に1層以上のインク受容層を有するインクジェット用記録材料において、該インク受容層の少なくとも1層が、無機微粒子、含ホウ素化合物、水溶性金属化合物、メチロールアミノ系化合物、およびポリビニルアルコールを含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐水性支持体上に1層以上のインク受容層を有するインクジェット用記録材料において、該インク受容層の少なくとも1層が、無機微粒子、含ホウ素化合物、水溶性金属化合物、メチロールアミノ系化合物、およびポリビニルアルコールを含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

【請求項2】 前記メチロールアミノ系化合物がメチロールメラミン系化合物である請求項1に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項3】 前記無機微粒子が平均一次粒径5～30nmである、気相法シリカおよびアルミナ水和物の少なくとも1種である請求項1または2に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項4】 前記インク受容層が2層以上であり、耐水性支持体に近い下層が平均一次粒径5～30nmの気相法シリカを含有し、上層が平均一次粒径5～30nmでアスペクト比2以上のアルミナ水和物を含有する請求項1～3の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項5】 前記水溶性金属化合物が水溶性アルミニウム化合物あるいは周期表4A族元素を含む水溶性化合物の少なくとも1種である請求項1～4の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項6】 前記耐水性支持体が、インク受容層を設ける面のJIS-B0601で規定されるカットオフ値0.8mmでの中心線平均粗さが0.1～4μmであることを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項7】 請求項1～6の何れかに記載のインクジェット用記録材料の製造方法であり、該インク受容層を設けるための塗工液を耐水性支持体上に塗工し、乾燥工程でインク受容層の表面温度を50℃以上にすることを特徴とするインクジェット用記録材料の製造方法。

【請求項8】 請求項1～6の何れかに記載のインクジェット用記録材料の製造方法であり、該インク受容層を設けるための塗工液のpHが3～5.5であるインクジェット用記録材料の製造方法。

【請求項9】 請求項1～6の何れかに記載のインクジェット用記録材料の製造方法であり、該インク受容層を設けるための塗工液が、無機微粒子、含ホウ素化合物、水溶性金属化合物、およびポリビニルアルコールを含有する液にメチロールアミノ系化合物を含有する液を塗工の直前にインラインで添加、混合してなることを特徴とするインクジェット用記録材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット用記録材料に関し、更に詳しくは、高い光沢を有し、インク吸収性や高湿ひび割れに優れ、印字画像の滲み、経時

(2)

特開2003-165269

2

での画像のひび割れが改良されたインクジェット用記録材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方式に使用される記録材料として、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される支持体上に非晶質シリカ等の顔料をポリビニルアルコール等の水溶性バインダーからなる多孔質のインク吸収層を設けてなる記録材料が知られている。

【0003】 例えば、特開昭55-51583号、同56-157号、同57-107879号、同57-107880号、同59-230787号、同62-160277号、同62-184879号、同62-183382号、及び同64-11877号公報等の開示のごとく、シリカ等の含珪素顔料を水系バインダーと共に紙支持体に塗布して得られる記録材料が提案されている。

【0004】 また、特公平3-56552号、特開平2-188287号、同平10-81064号、同平10-119423号、同平10-175365号、同平10-193776号、同10-203006号、同10-217601号、同平11-20300号、同平11-20306号、同平11-34481号公報等公報には、気相法による合成シリカ微粒子（以降、気相法シリカと称す）を用いることが開示されている。また、特開昭62-174183号、特開平2-276670号、特開平5-32037号、特開平6-199034号公報等にアルミナやアルミナ水和物を用いた記録材料が開示されている。開示されているアルミナ水和物、アルミナ、および気相法シリカは、一次粒子の平均粒径が数十nm以下の超微粒子であり、高い光沢と高いインク吸収性が得られるという特徴がある。近年、フォトライクの記録シートが要望される中、益々光沢性が重要視されてきており、ポリオレフィン樹脂被覆紙（紙の両面にポリエチレン等のポリオレフィン樹脂をラミネートしたもの）やポリエステルフィルム等の耐水性支持体上に気相法シリカやアルミナ水和物を主体とするインク受容層が塗設された記録材料が提案されている。

【0005】 従来から一般的に用いられてきた紙支持体は、それ自体がインク吸収層としての役割を有していたが、前述したポリオレフィン樹脂被覆紙等の耐水性支持体は、紙支持体と違ってインクを吸収することができないため、支持体上に設けられたインク受容層のインク吸収性が重要であり、インク受容層の空隙率を高める必要がある。従って、気相法シリカ等の無機微粒子の塗布量を多くし、更に、無機微粒子に対するバインダーの比率を低減する必要がある。

【0006】 しかしながら、耐水性支持体に気相法シリカのような無機微粒子を多量に塗布し、バインダーの比率が低い多孔質記録材料は、記録材料を高湿の環境で保管する場合や、水が掛かった場合には未印字の記録材料表面にひび割れが発生する問題があった。また、印字画

像の経時でのひび割れが発生しやすいという問題を有している。

【0007】特開平9-22139号、特開平11-115308号、特開2001-146069号公報には微粒子と親水性バインダー含有のインク受容層上に、インク受容層塗工と同時に、乾燥中、または乾燥後に架橋剤溶液を塗布してインク吸収ムラ、乾燥時ひび割れ、脆弱性を改良する提案がされており、特開2001-146068号公報には無機微粒子とポリビニルアルコール含有の多孔質インク吸収層に無機系硬化剤と有機系硬化剤を含有させることで脆弱性を改良する提案がされているが、何れも印字画像の経時ひび割れに関する記載や、インク受容層にメチロールアミノ系架橋剤、含ホウ素化合物、および水溶性金属化合物を添加することによる改良に関する記載はされていない。特開2001-301310号公報には高密度で60度光沢が10%以上の紙基材にラミネート層を設けた基体に無機顔料微粒子、水溶性樹脂、媒染剤と架橋剤を含有する色剤受容層を積層した、光沢感が良好なインクジェット記録用シートが提案されているが、画像の経時ひび割れについての記載は無い。特開平9-86035号公報には、ペーマイト構造を有するアルミナ水和物とバインダーを主成分とする多孔質インク受容層を備えた被記録媒体でインク吸収速度、染料吸着能、および染料吸着速度指数を特定範囲とすることで画像濃度と色調鮮明性を改良する提案があり、水酸基を架橋し得る材料をインク受容層に添加することでインク吸収時間、インク吸収性、光学濃度、にじみ、ビーディング、およびハジキが改良される実施例が記載されているが、印字画像の経時ひび割れに関する記載や、メチロールアミノ系化合物、含ホウ素化合物、および水溶性金属化合物の使用による改良の記載は無い。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、高光沢性と高いインク吸収性を有し、高湿ひび割れが良好で、印字画像の滲みや経時での画像ひび割れが改良されたインクジェット用記録材料を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題について種々検討した結果、主として下記的手段により本発明の目的が達成された。

【0010】(1)耐水性支持体上に1層以上のインク受容層を有するインクジェット用記録材料において、該インク受容層の少なくとも1層が、無機微粒子、含ホウ素化合物、水溶性金属化合物、メチロールアミノ系化合物、およびポリビニルアルコールを含有することを特徴とするインクジェット用記録材料。

【0011】(2)前記メチロールアミノ系化合物がメチロールメラミン系化合物である前記(1)に記載のインクジェット用記録材料。

(3)

特開2003-165269

4

【0012】(3)前記無機微粒子が平均一次粒径5~30nmである、気相法シリカおよびアルミナ水和物の少なくとも1種である前記(1)または(2)に記載のインクジェット用記録材料。

【0013】(4)前記耐水性支持体が、インク受容層を設ける面のJIS-B0601で規定されるカットオフ値0.8mmでの中心線平均粗さが0.1~4μmであることを特徴とする前記(1)~(3)の何れか1項に記載のインクジェット用記録材料。

10 【0014】(5)前記(1)~(4)の何れかに記載のインクジェット用記録材料の製造方法であり、該インク受容層を設けるための塗工液が、無機微粒子、含ホウ素化合物、水溶性金属化合物、およびポリビニルアルコールを含有する液にメチロールアミノ系化合物を含有する液を塗工の直前にインラインで添加、混合してなることを特徴とするインクジェット用記録材料の製造方法。

【0015】

20 【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられる耐水性支持体としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリイミド樹脂、セロハン、セルロイド等のプラスチック樹脂フィルム、および紙の少なくとも片面にポリオレフィン樹脂をラミネートした樹脂被覆紙が挙げられる。本発明に用いられる耐水性支持体の厚みは、約50~300μm程度が好ましい。

30 【0016】本発明において好ましく用いられる樹脂被覆紙を構成する原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

【0017】さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面塗布されていてもよい。

40 【0018】また、原紙の厚みに関しては特に制限はないが、紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ましく、その坪量は30~250g/m<sup>2</sup>が好ましい。ただし、原紙の密度は剛直性のためには1.10g/cm<sup>3</sup>以下、好ましくは0.6~1.05g/cm<sup>3</sup>である。密度が小さすぎると樹脂被覆を行っても均一な表面平滑性が得られにくい。

50 【0019】樹脂被覆紙の樹脂としては、ポリオレフィン樹脂や電子線で硬化する樹脂を用いることができる。ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高



密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上からなる共重合体及びこれらの混合物であり、各種の密度、熔融粘度指数（メルトインデックス）のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

【0020】また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス1010、イルガノックス1076などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせて加えるのが好ましい。

【0021】本発明において好ましく用いられる支持体である樹脂被覆紙は、ポリオレフィン樹脂の場合は、走行する原紙上に加熱溶融した樹脂を流延する、いわゆる押出コーティング法により製造され、そのおもて面または両面が樹脂により被覆される。また、電子線により硬化する樹脂の場合は、グラビアコーター、ブレードコーターなど一般に用いられるコーターにより樹脂を塗布した後、電子線を照射し、樹脂を硬化させて被覆する。また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。支持体のインク受容層が塗布される面（おもて面）は、その用途に応じて光沢面、マット面などに加工される。裏面に樹脂を被覆する必要はないが、カール防止の点から樹脂被覆したほうが好ましい。裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことができる。また、樹脂被覆層の厚みとしては特に制限はないが、一般に片面5～50 $\mu\text{m}$ の厚みに表面または表裏両面にコーティングされる。特に、樹脂被覆時に樹脂層表面を型付けされたクーリングロールに押圧することや樹脂被覆紙を型付けロールで後加工すること等により樹脂被覆紙のインク受容層を設ける面のJIS-B0601で規定されるカットオフ値0.8mmでの中心線平均粗さを0.1～5 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.1～4 $\mu\text{m}$ とすることで画像の経時ひび割れが良化される。樹脂被覆層表面が鏡面の場合よりも上記範囲の中心線平均粗さとすることでインク受容層と樹脂被覆層とが接する界面の面積が広くなるのでしみ込んだインクの溶剤が界面全体に広がりにくくなるために強度低下が少なくなるためと推測される。中心線平均粗さが5 $\mu\text{m}$ より大きいと手触りや印字画像の見栄えが低下する。

【0022】本発明における支持体には帯電防止性、搬

送性、カール防止性などのために、各種のバックコート層を塗設することができる。バックコート層には無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、硬化剤、顔料、界面活性剤などを適宜組み合わせて含有せしめることができる。

【0023】本発明に用いられる無機微粒子としては、平均一次粒径が1 $\mu\text{m}$ 以下であり、シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等公知の各種微粒子が挙げられるが、特にシリカ、アルミナ水和物が好ましい。インク受容層には、無機微粒子を8g/m<sup>2</sup>以上含有するのが好ましく、10～40g/m<sup>2</sup>の範囲で用いるのがより好ましい。この範囲より少ないと、インク吸収性が劣る。ポリビニルアルコール量は、無機微粒子に対して40質量%以下、好ましくは35質量%以下であり、特に10～25質量%が好ましい。このようにポリビニルアルコールの比率を小さくすることによって、インク吸収性は向上するが、印字画像の経時でのひび割れが発生しやすくなるが、本発明は、両方の性能を同時に満足させることを特徴とする。

【0024】本発明において、無機微粒子は、インク吸収層中の主たる割合、すなわち全固形分に対して無機微粒子を50質量%以上、好ましくは60質量%以上、より好ましくは65質量%以上含有することが好ましい。

【0025】合成シリカには、湿式法によるものと気相法によるものがある。湿式法シリカとしては、①ケイ酸ナトリウムの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾル、または②このシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、③シリカゾルをゲル化させ、その生成条件を変えることによって数ミクロンから10ミクロン位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更には④シリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を加熱生成させて得られるもののようなケイ酸を主体とする合成ケイ酸化合物等がある。

【0026】気相法シリカは、湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは日本アエロジル株式会社からアエロジル、トクヤマ株式会社からQ Sタイプとして市販されており入手することができる。

【0027】本発明に特に好ましく用いられる気相法シリカの一次粒子の平均粒径は、5～30nmが好ましく、より高い光沢を得るためには、15nm以下が好ましい。更に好ましくは一次粒子の平均粒径が5～15nmでかつBET法による比表面積が200m<sup>2</sup>/g以上のものを用いることである。本発明で云うBET法とは、気相吸着法による粉体の表面積測定法の一つであり、吸

着等温線から1 gの試料の持つ総表面積、即ち比表面積を求める方法である。通常吸着気体としては、窒素ガスが多く用いられ、吸着量を被吸着気体の圧、または容積の変化から測定する方法が最も多く用いられている。多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なものは、Brunauer、Emmett、Tellerの式であってBET式と呼ばれ表面積決定に広く用いられている。BET式に基づいて吸着量を求め、吸着分子1個が表面で占める面積を掛けて、表面積が得られる。

【0028】本発明のアルミナとしては酸化アルミニウムの $\gamma$ 型結晶である $\gamma$ -アルミナが好ましく、中でも $\delta$ グループ結晶が好ましい。 $\gamma$ -アルミナは一次粒子を10 nm程度まで小さくすることが可能であるが、通常は、数千から数万 nmの二次粒子結晶を超音波や高圧ホモジナイザー、対向衝突型ジェット粉碎機等で微細粒子に粉碎したものが好ましく使用出来る。

【0029】本発明で好ましく使用されるアルミナ水和物は、 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  ( $n=1\sim3$ )の構成式で表される。 $n$ が1の場合がベーマイト構造のアルミナ水和物を表し、 $n$ が1より大きく3未満の場合が擬ベーマイト構造のアルミナ水和物を表す。アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミニウム塩のアルカリによる中和、アルミン酸塩の加水分解等の公知の製造方法により得られる。

【0030】本発明に用いられるアルミナ水和物の一次粒子の平均粒径は、5～50 nmが好ましく、より高い光沢を得るためには、5～30 nmで平均アスペクト比(平均厚さに対する平均粒径の比)が2以上の平板状の粒子を用いるのが好ましい。

【0031】本発明のインク受容層は目的別に2層以上とするのが好ましく、最上層は光沢性と耐傷性の向上を目的とし、下層には白色度とインク吸収性の向上を目的とする。特に支持体に近いインク受容層には平均一次粒径が大きい無機微粒子を用いることで白色度を高くし、インク溶媒の吸収性を向上させるのが好ましい。支持体から最も離れた最上層のインク受容層は、一次粒子の平均粒径が5～30 nm、好ましくは5～20 nmの無機微粒子を用い、全固形分量を1～15 g/m<sup>2</sup>とするのが好ましく、1～10 g/m<sup>2</sup>の範囲がより好ましい。固形分量が上記範囲より多くなるとインク吸収性が低下しやすくなり、また少なくなると光沢性が低くなる傾向である。下層のインク受容層は、一次粒子の平均粒径が5～30 nm、好ましくは10～20 nmの無機微粒子を用い、全固形分量を5～30 g/m<sup>2</sup>とするのが好ましく、特に10～25 g/m<sup>2</sup>の範囲が白色度向上効果とインク吸収性からは好ましい。本発明では少なくとも最上層にアスペクト比が2以上のアルミナ水和物を用いることで画像の経時ひび割れが更に改良され、特に下層に平均一次粒径が5～30 nmの気相法シリカを用いることでインク吸収性も改良されるので好ましい。平板状アルミナ

水和物使用により画像の経時ひび割れが改良される理由は、インク受容層が平板状のアルミナ水和物の積層構造となっているので球状の微粒子と比較して直線状にはひび割れが起きにくいと、ポリビニルアルコールがアルミナ水和物の平板状粒子間の界面に集中しやすいために結合強度が高くなるためと推測される。

【0032】本発明の無機微粒子の平均粒径は、分散された粒子の電子顕微鏡観察により一定面積内に存在する100個の粒子各々の投影面積に等しい円の直径を粒子の粒径として求めた。本発明のアルミナ水和物の一次粒子の平均粒径は、平板状の場合は平面状態で測定される。平板状アルミナ水和物の平均厚さは、アルミナ水和物をフィルム上に塗布したシートの断裁面の観察より得られ、アルミナ水和物のアスペクト比は平均厚みに対する平均粒径の比で得られる。

【0033】本発明のインク受容層には耐傷性、搬送性、ブロッキング性の改良のために平均粒径が1～7  $\mu$ mの球状粒子の少なくとも1種と10  $\mu$ m以上の球状粒子の少なくとも1種を含有させるほうが好ましく、前者が有機粒子で後者が無機粒子のほうが手触り感からはより好ましい。平均粒径が10  $\mu$ m以上の球状粒子はインク受容層の膜厚よりも大きいことが好ましく、上限は40  $\mu$ m程度である。特に表のインク受容層を2層以上とし、最上層に前記の2種の球状粒子を含有させるほうが耐傷性、光沢性からは好ましく、10  $\mu$ m以上の粒子の平均粒径は最上層の膜厚よりも大きいことが好ましいが、インク受容層から10  $\mu$ mより大きく突出しないほうが触感からは好ましい。

【0034】平均一次粒径が1～7  $\mu$ mと10  $\mu$ m以上の球状粒子を併用することで各々を単独で用いた場合よりも耐傷性、搬送性が良好となる理由は以下のように推測される。即ち、10  $\mu$ m以上の球状粒子単独でもインク受容層表面に凸部が発生するので耐傷性、ブロッキング性は良化するが、併用する事で1～7  $\mu$ mの球状粒子が10  $\mu$ m以上の球状粒子に加わった外力に対する緩衝剤として働くために耐傷性と搬送性が大幅に向上すると予測される。

【0035】本発明において、インク受容層で無機微粒子とともに用いられるポリビニルアルコールとしては、透明性が高くインクのより高い浸透性が得られ、インクの初期の浸透時に膨潤して空隙を塞いでしまわないことが重要であり、この観点から好ましいのは完全または部分ケン化のポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールである。

【0036】ポリビニルアルコールの中でも特に好ましいのは、ケン化度が80%以上の部分または完全ケン化したものである。平均重合度200～5000のものが好ましい。

【0037】また、カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭61-10483号に記載され

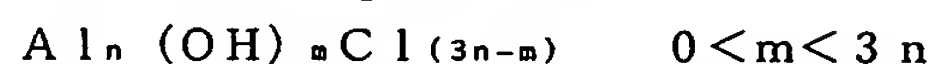
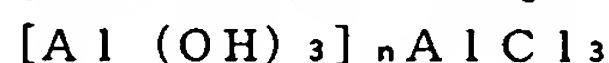
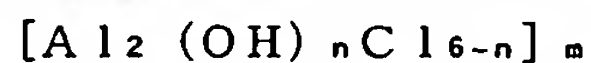


ているような、第1～3級アミノ基や第4級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

【0038】本発明では、少なくとも1層のインク受容層にはメチロールアミノ系化合物を含有する。本発明でメチロールアミノ系化合物とは、メチロールアミノ系のモノマーを構成単位として、単体または複数個重合した化合物であり、アルキル化メチロールアミノ系化合物等の変性されたメチロールアミノ系化合物も含まれる。メチロールアミノ系化合物としては、メチロールメラミン系化合物、メチロール尿素系化合物等が使用される。具体例としては、住友化学社製のスミレーズレジン613、8%AC、607 syrup等のメラミン系化合物、スミレーズレジン302、636、703、712、EU等の尿素系化合物等が挙げられ、それらの中から1種以上が使用される。本発明の画像の経時ひび割れ防止効果からはメチロールメラミン系化合物が好ましく使用される。インク受容層への添加量は、ポリビニルアルコールの固形分に対して0.5～50質量%であり、好ましくは1～30質量%である。少なすぎると画像のひび割れ改良効果が得られず、多すぎるとインク吸収性が低下する。

【0039】本発明で少なくとも1層のインク受容層に含有される含ホウ素化合物としては、ホウ酸、ホウ酸塩、およびホウ砂等があり、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることができる。ホウ酸塩としては、オルトホウ酸塩、メタホウ酸塩、二ホウ酸塩、四ホウ酸塩、五ホウ酸塩等が挙げられる。インク受容層への添加量は、ポリビニルアルコールの固形分に対して0.5～50質量%、好ましくは1～40質量%である。少なすぎると画像の経時ひび割れの改良効果が得にくく、多すぎると塗工した後の乾燥時にインク受容層にひび割れが発生しやすくなる。

【0040】本発明で少なくとも1層のインク受容層に用いられる水溶性金属化合物としては、例えば水溶性の多価金属塩が挙げられる。カルシウム、バリウム、マンガ、銅、コバルト、ニッケル、アルミニウム、鉄、亜鉛、ジルコニウム、クロム、マグネシウム、タングステン、モリブデンから選ばれる金属の水溶性塩が挙げられ\*



【0044】これらのものは多木化学(株)よりポリ塩化アルミニウム(PAC)の名で水処理剤として、浅田化学(株)よりポリ水酸化アルミニウム(Paho)の名で、また、(株)理研グリーンよりピュラケムWTの名で、また他のメーカーからも同様の目的を持って上市されており、各種グレードの物が容易に入手できる。本発明ではこれらの市販品をそのままでも使用できるが、pHが不適当に低い物もあり、その場合は適宜pHを調

\*る。具体的には例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガ、酢酸マンガ、ギ酸マンガニ水和物、硫酸マンガアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅(II)ニ水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、酢酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、塩化酸化ジルコニウム八水和物、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストりん酸n水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドりん酸n水和物等が挙げられる。

【0041】本発明において、特に水溶性アルミニウム化合物あるいは周期表4A族元素を含む水溶性化合物が好ましい。水溶性アルミニウム化合物は、例えば無機塩としては塩化アルミニウムまたはその水和物、硫酸アルミニウムまたはその水和物、アンモニウムミョウバン等が知られている。さらに、無機系の含アルミニウムカチオンポリマーである塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物がある。特に、塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物が好ましい。

【0042】前記塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物とは、主成分が下記の一般式1、2または3で示され、例えば $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$ 、 $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ 、 $[Al_{13}(OH)_{34}]^{5+}$ 、 $[Al_{21}(OH)_{60}]^{3+}$ 、等のような塩基性で高分子の多核縮合イオンを安定に含んでいる水溶性のポリ水酸化アルミニウムである。

【0043】

一般式1

一般式2

一般式3

節して用いることも可能である。

【0045】本発明に用いられる周期表4A族元素を含む水溶性化合物は水溶性で有れば特に制限はないがチタンまたはジルコニウムを含む水溶性化合物が好ましい。例えばチタンを含む水溶性化合物としては塩化チタン、硫酸チタンが、ジルコニウムを含む水溶性化合物としては酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコ

ニウム、塩基性炭酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、炭酸ジルコニウム・アンモニウム、炭酸ジルコニウム・カリウム、硫酸ジルコニウム、フッ化ジルコニウム化合物等が知られている。これらの化合物はpHが不適当に低い物もあり、その場合は適宜pHを調節して用いることも可能である。本発明に於いて、水溶性とは常温常圧下で水に1重量%以上溶解することを目安とする。

【0046】本発明において、上記水溶性金属化合物のインク受容層中の含有量は、無機微粒子に対して0.1～10質量%が好ましく、更に好ましくは1～5質量%である。

【0047】本発明のインクジェット用記録材料の製造方法は、1層以上のインク受容層用の塗工液を耐水性支持体上に塗工、乾燥してインク受容層を形成する方法が一般的であり、少なくとも1層のインク受容層は無機微粒子、ポリビニルアルコール、含ホウ素化合物、水溶性金属化合物、およびメチロールアミノ系化合物を含有する。メチロールアミノ系化合物の活性劣化防止や液性の経時変化防止からは、無機微粒子、含ホウ素化合物、ポリビニルアルコール、および水溶性金属化合物を含有するインク受容層用の塗工液とメチロールアミノ系化合物含有液を同時に塗工する方法、メチロールアミノ系化合物を除いたインク受容層用の塗工液を塗工、乾燥した後でメチロールアミノ系化合物含有液を塗工する方法、またはメチロールアミノ系化合物を除いたインク受容層用の主液に塗工直前にメチロールアミノ系化合物含有液を添加し、混合後に塗工する方法が好ましく、特にインク受容層用の主液を送液中のインラインでメチロールアミノ系化合物含有液を添加し、混合する方法が、画像の経時ひび割れがより向上するので好ましい。その理由としてはメチロールアミノ系化合物の活性劣化が少なく、塗工液中に均一混合されるのでメチロールアミノ系化合物とポリビニルアルコールや無機微粒子との結合数が多くなり、強くなるためと推測される。ここで塗工直前とは一般的に塗工する数分前から数秒前である。2液を添加後に使用する混合装置としては、例えばインラインミキサー、スタチックミキサー等がKenics社、Sulger社、晃立社、東レ社より市販されている装置が使用出来る。また、メチロールアミノ系化合物含有の塗工液を塗工した後の減率乾燥以降の乾燥工程でインク受容層の表面温度を50℃以上、好ましくは60℃以上にすることで高湿ひび割れや印字画像の経時でのひび割れが更に良化する。乾燥工程でインク受容層の水分が10質量%程度以下まで乾燥させた後、記録材料原反を巻き取るまでの工程や、巻き取った後の記録材料原反を別ラインでインク受容層の表面温度が50℃以上になる加温工程を行うことでも高湿ひび割れや印字画像の経時によるひび割れが改良される。加温工程の環境温度は加温時間によるが、記録材料の経時劣化が起きない温度である150℃以下、特に100℃程度以下が好ましい。加温す

る時間は温度により変化するが、数秒から数時間が適当である。乾燥工程直前に冷却工程により塗工されたインク受容層用の塗工液を20℃程度以下、好ましくは15℃以下に冷却することで乾燥時の風紋の発生を抑えられるので好ましい。

【0048】本発明では、インク受容層用の、無機微粒子、含ホウ素化合物、ポリビニルアルコール、水溶性金属化合物、およびメチロールアミノ系化合物を含有する塗工液のpHは、特に限定されないが、好ましくは3～5.5とすることで印字画像の経時でのひび割れが更に良化する。塗布液のpH調整は、酸またはアルカリを適当に組み合わせて行われる。酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸、酢酸、クエン酸、コハク酸等の有機酸が用いられ、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、アンモニア水、炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、または弱アルカリとして、酢酸ナトリウム等の弱酸のアルカリ金属塩が用いられる。

【0049】本発明により印字画像の経時でのひび割れが改良される理由は不明であるが、以下のように推測される。即ち、インク受容層に含ホウ素化合物、水溶性金属化合物、およびメチロールアミノ系化合物の三者が含有されないとポリビニルアルコール同士の水素結合や、無機微粒子とポリビニルアルコールとの緩い結合は空気中等の水分やインクの溶剤により弱くなってひび割れが発生する。含ホウ素化合物、およびメチロールアミノ系化合物が存在すると、ポリビニルアルコールの水酸基や無機微粒子の活性基に対する反応性が異なるので、お互いが補完して結合するが、結合数が不十分であり、空気中等の水分や印字されたインクの溶剤により更に弱くなり、そのまま、または温度や湿度の変化により解離してひび割れが発生する。含ホウ素化合物、およびメチロールアミノ系化合物に加えて更に水溶性金属化合物が存在することにより、それらの結合数が増加し、結合力が更に強化されることにより、空気中やインク中の水等の溶剤により結合力が低下せず、温度や湿度が変化しても画像にひび割れが発生しにくくなると推測される。特にメチロールアミノ系化合物としてはメチロールメラミン系化合物が好ましく、更にインク受容層用の塗工液のpHを3.5～5.5とし、インク受容層に加温処理等で50℃以上の温度をかけることでメチロール基とポリビニルアルコールや無機微粒子の活性基との反応性が上がり、インク受容層の未印字部の高湿ひび割れや印字画像のひび割れが更に良化するために画像の経時ひび割れが良化すると推測される。

【0050】本発明は、インク受容層に、チオエーテル化合物、チオウレア系化合物、ジスルフィド系化合物、メルカプト化合物等の含イオウ有機化合物、糖類、及びジシアンジアミド系樹脂等の各種保存剤の少なくとも1つを含有させることで、印字後の耐光性、耐ガス性等の保存性が改良される。



【0051】本発明のインク受容層には、画像の耐水性を改良するためにカチオン性ポリマーを含有させてもよい。カチオン性ポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリアリルアミン、アルキルアミン重合体、特開昭59-20696号、同59-33176号、同59-33177号、同59-155088号、同60-11389号、同60-49990号、同60-83882号、同60-109894号、同62-198493号、同63-49478号、同63-115780号、同63-280681号、特開平1-40371号、同6-234268号、同7-125411号、同10-193776号公報等に記載された1～3級アミノ基、4級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。これらのカチオンポリマーの分子量は、5,000以上が好ましく、更に5,000～10万程度が好ましい。

【0052】これらのカチオン性ポリマーの使用量は画像のひび割れからは少ない方が好ましく、無機微粒子に対して1～7質量%、好ましくは2～5質量%であり、水溶性金属化合物との併用が好ましい。

【0053】本発明において、インク受容層には更に、界面活性剤、着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐水化剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0054】本発明のインク受容層には、更に皮膜の脆弱性を改良するために各種油滴を含有することができる。そのような油滴としては室温における水に対する溶解性が0.01質量%以下の疎水性高沸点有機溶媒（例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等）や重合体粒子（例えば、スチレン、ブチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタ

#### <インク受容層組成>

気相法シリカ（平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m <sup>2</sup> /g）	100部
ポリビニルアルコール	22部
（ケン化度88%、平均重合度3500）	
ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー	4部
（第一工業製薬（株）製、シャロ-MDC902P、分子量9000）	
球状粒子	0.5部
（旭硝子社製シリカ粒子H121、平均一次粒径12μm）	
球状粒子	1部
（積水化学社製ポリスチレン、SBX-6、平均一次粒径6μm）	
ほう酸	5部
両性界面活性剤	0.3部
（商品名：SWAM AM-2150、日本サファクト製）	
塩基性ポリ水酸化アルミニウム	2部
（理研グリーン株製、ピュラケムWT）	
メチロールメラミン系化合物	2

クリレート等の重合性モノマーを一種以上重合させた粒子）を含有させることができる。そのような油滴は好ましくは親水性バインダーに対して10～50重量%の範囲で用いることができる。

【0055】本発明において、インク受容層の塗布方法は、特に限定されず、公知の塗布方法を用いることができる。例えば、スライドビード方式、カーテン方式、エクストルージョン方式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ロッドバーコーティング方式等がある。

#### 【0056】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。なお、部とは固形分質量部を意味する。

#### 【0057】実施例1

支持体として、LBKP（50部）とLBSP（50部）のバルブ配合からなる120g/m<sup>2</sup>の基紙の表面に低密度ポリエチレン（70部）と高密度ポリエチレン（20部）と酸化チタン（10部）からなる樹脂組成物を溶融押し出しにより25g/m<sup>2</sup>塗布し、クーリングロール処理により樹脂被覆層面の中心線平均粗さを1.0μmとし、裏面に高密度ポリエチレン（50部）と低密度ポリエチレン（50部）からなる樹脂組成物を溶融押し出しにより25g/m<sup>2</sup>塗布、クーリングロール処理して樹脂被覆紙を用意した。

【0058】上記樹脂被覆紙の支持体上に、下記組成のインク受容層用の塗工液を調整し、気相法シリカの塗布量が固形分で25g/m<sup>2</sup>となるようにスライドビード方式で塗布し、5℃で15秒、35℃で1分、60℃で2分間乾燥して実施例1のインクジェット用記録材料を作成した。乾燥工程終了直前でのインク受容層表面の温度は60℃であった。インクインク受容層用塗工液のpHは、20℃で4.0になるように調整した。

#### 【0059】

部

(住友化学社製、スミレーズレジジン 613)

## 【0060】実施例 2

実施例 1 でインク受容層組成のメチロールメラミン系化合物に代えてメチロール尿素系化合物 (住友化学社製、スミレーズレジジン 636) を用いた以外は実施例 1 と同様にして実施例 2 のインクジェット用記録材料を得た。

## 【0061】実施例 3

実施例 1 でインク受容層を下記組成の支持体に近い下層と上層の 2 層とし、下層の気相法シリカを固形分 20 g \* 10

&lt;インク受容層下層組成&gt;

気相法シリカ	100 部
(平均一次粒径 12nm)	
ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー	4 部
(第一工業製薬 (株) 製、シャロ-MDC902P、分子量 9000)	
ほう酸	3 部
ポリビニルアルコール	15 部
(ケン化度 88%、平均重合度 3500)	
界面活性剤	0.3 部
メチロールメラミン系化合物	2 部
(住友化学社製、スミレーズレジジン 613)	

## 【0063】

&lt;インク受容層上層組成&gt;

アルミナ水和物	100 部
(擬ペーマイト、平均一次粒径 15nm、アスペクト比 5 の平板状)	
硝酸	2 部
球状粒子	0.5 部
(旭硝子社製シリカ粒子 H121、平均一次粒径 12 μm)	
球状粒子	1 部
(積水化学社製ポリスチレン、SBX-6、平均一次粒径 6 μm)	
ほう酸	1 部
ポリビニルアルコール	12 部
(ケン化度 88%、平均重合度 3500)	
界面活性剤	0.3 部
硝酸ジルコニウム	2 部
メチロールメラミン系化合物	2 部
(住友化学社製、スミレーズレジジン 613)	

## 【0064】実施例 4

実施例 1 で乾燥を 5℃で 10 秒、35℃で 1 分、45℃で 3 分間乾燥した以外は実施例 1 と同様にして得られた記録材料を更に 75℃で 2 分間加温処理して実施例 4 のインクジェット用記録材料を得た。乾燥工程終了直前でのインク受容層表面の温度は 43℃であった。

## 【0065】実施例 5

実施例 1 でインク受容層の塗工液の pH を 20℃で 6.0 にした以外は実施例 1 と同様にして実施例 5 のインクジェット用記録材料を得た。

## 【0066】実施例 6

実施例 1 で、インク受容層組成からメチロールメラミン系化合物を抜いた塗工液に、メチロールメラミン系化合

\* / m<sup>2</sup>、上層のアルミナ水和物を固形分 5 g / m<sup>2</sup> になるように同時塗布した以外は実施例 1 と同様にして実施例 3 のインクジェット用記録材料を得た。インク受容層下層の塗工液の 20℃での pH は 4.0、インク受容層上層の塗工液の 20℃での pH は 4.5 に調整した。評価結果を表 1 に示す。

## 【0062】

物の 40 質量%含有液を添加し、インラインミキサーで混合攪拌して得た実施例 1 の組成のインク受容層用塗工液を用い、混合攪拌の 10 秒後に塗工した以外は実施例 1 と同様にして実施例 6 のインクジェット用記録材料を得た。

## 【0067】比較例 1

実施例 1 でインク受容層のメチロールメラミン系化合物を抜いた以外は実施例 1 と同様にして比較例 1 のインクジェット用記録材料を得た。

## 【0068】比較例 2

実施例 1 でメチロールメラミン系化合物に代えてグリオキザールを用いた以外は実施例 1 と同様にして比較例 2 のインクジェット用記録材料を得た。

## 【0069】比較例3

実施例1でインク受容層の塩基性ポリ水酸化アルミニウムを抜いた以外は同様にして比較例3のインクジェット用記録材料を得た。

## 【0070】比較例4

実施例1でインク受容層のホウ酸を抜いた以外は同様にして比較例4のインクジェット用記録材料を得た。

【0071】得られた各々のインクジェット用記録材料について、23℃、55%RHの雰囲気で一昼夜調整後、白紙部光沢性、インク吸収性、高湿ひび割れ、および印字後の画像の経時ひび割れを評価した。その結果を表1に示す。

【0072】＜白紙部光沢性＞記録材料の印字前の白紙部光沢感を斜光で観察し、下記の基準で評価した。

○：カラー写真並の高い光沢感がある。

△：アート、コート紙並の光沢感がある。

×：上質紙並の沈んだ光沢感がある。

【0073】＜高湿ひび割れ＞未印字の記録材料を40℃、85%RHの雰囲気で一昼夜放置後、23℃、55%RHで一昼夜放置し、インク受容層表面のひび割れを下記の基準で評価した。

○：全くひび割れ無し。

△：一部に微細なひび割れ有るが実使用で問題無し。

×：全面にひび割れ有り。

【0074】＜インク吸収性＞インクジェットプリンター（セイコーエプソン社製、MC2000）にてシア \*

\*ン、マゼンタ、イエロー単色100%と、3重色300%をそれぞれ印字して、印字直後にPPC用紙を印字部に重ねて軽く圧着し、PPC用紙に転写したインク量の程度を目視で観察した。下記の基準で総合で評価した。

○：全く転写しない。

△：やや転写する。

×：転写が大きく実使用不可。

【0075】＜画像の経時ひび割れ＞インクジェットプリンター（セイコーエプソン社製、MC2000）にてシアン、マゼンタ、イエローの3重色300%を印字したシートを5枚重ねて23℃、55%RHの環境で一昼夜放置し、取り出した最下部のシートを一昼夜放置後に印字面のひび割れを下記の基準で評価した。

○：全くひび割れ無し。

△：一部に微細なひび割れ有るが実使用で問題無し。

×：全面にひび割れ有り。

【0076】＜画像のしみ＞インクジェットプリンター（セイコーエプソン社製、MC2000）にて黒色100%を細線印字したシートを35℃、80%RHの雰囲気中3日間保存し、しみの程度を目視で判定した。

○：全くしみ無し。

△：ややしみ有るが問題無し。

×：しみが大きい。

## 【0077】

## 【表1】

	光沢性	高湿 ひび割れ	インク吸収性	画像の経時 ひび割れ	画像しみ
実施例1	○	○	○	○	○
実施例2	○	△	○	△	○
実施例3	○	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○	○
実施例5	○	△	○	△	○
実施例6	○	○	○	○	○
比較例1	○	×	○	×	○
比較例2	○	△	○	×	○
比較例3	○	△	○	△	×
比較例4	△	△	○	×	○

【0078】上記結果から明らかなように実施例1～6は光沢性、インク吸収性、高湿ひび割れに優れ、印字画像のしみおよび経時ひび割れが良好である。特に実施例6の高湿ひび割れ、および画像の経時ひび割れは過酷な湿度環境条件での評価では実施例1、3、および4よりも良好であった。比較例1は実施例1でメチロールメラミン系樹脂を抜いた場合であるが、高湿ひび割れと画像の経時ひび割れに劣った。比較例2は、実施例1でメチ

ロールメラミン系樹脂に代えてグリオキザールを用いた場合であるが、高湿ひび割れが低下し、画像の経時ひび割れに劣った。比較例3は、実施例1で塩基性水酸化アルミニウム化合物を抜いた場合であるが、画像のしみが劣り、高湿ひび割れと画像の経時ひび割れが低下した。比較例4は、実施例1でホウ酸を抜いた場合であるが、インク受容層表面に塗布ムラが発生して光沢性が低下し、高湿ひび割れが低下し、画像の経時ひび割れも劣っ



た。

【0079】

【発明の効果】本発明によれば、高いインク吸収性、高

光沢で、高湿ひび割れが良好でかつ印字画像の滲みや経  
時でのひび割れが改良されたフォトライクなインクジェ  
ット用記録材料が得られる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA05 EA13 FB02 FC06  
2H086 BA16 BA31 BA33 BA35 BA44  
BA46